

# SiC上グラフェン生成と第一原理計算による界面構造の研究

著者	石井 純子
発行年	2017-09-22
学位授与番号	17104甲生工第297号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/00006451">http://hdl.handle.net/10228/00006451</a>

氏名・(本籍)	石井 純子 (福岡県)
学位の種類	博 士 ( 工 学 )
学位記番号	生工博甲第297号
学位授与の日付	平成 29年 9月 22日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	SiC 上グラフェン生成と第一原理計算による界面構造の研究
論文審査委員会	委員長 宮崎 敏樹 教 授 花本 剛士 教 授 飯久保 智 准教授 内藤 正路 教 授 孫 勇 教 授

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新デバイス材料として期待の高いグラフェンに注目し、グラフェンの生成制御や成長メカニズムの解明に関する研究を行ったものである。

グラフェン生成法の一つとして、炭化ケイ素 (SiC) 基板を高温加熱して表面をグラフェン化する SiC 表面熱分解法があり、様々な観点から研究が進められている。SiC 表面熱分解法においては、SiC の面の種類や加熱方法の違いによって、SiC 表面上にカーボンナノチューブ (CNT) が成長する場合と、グラフェンが成長する場合がある。SiC 表面熱分解法による CNT 成長においては、イオンビーム照射が有効であり、成長を促進させることがわかっている。これに対して、グラフェン成長におけるイオンビーム照射の影響については明らかにされていなかった。そこで、本論文では、イオンビームを用いた、SiC 表面熱分解法によるエピタキシャルグラフェンの成長制御を目指し、表面変性効果を用いた新たなグラフェン作成方法の提案を行っている。さらに、SiC とグラフェン界面における原子構造や電子状態について、第一原理計算を用いて明らかにしている。本論文は全 5 章で構成されており、各章の構成は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景、並びに研究の主たる対象となるグラフェン、グラフェン/SiC の関係を、先行研究の知見や状況を踏まえて述べられている。

第 2 章では、本研究で用いる実験・計測装置、実際に実験に使用した装置と、先行研究・予備実験の例をあげ、SiC の表面やグラフェンの評価方法について述べられている。

第 3 章では、まず初めに、第一原理計算を用いて、SiC 結晶と SiC 表面の安定化原子配置構造と電子状態を計算している。SiC 上での熱分解の初期過程を想定し、SiC 表面に Si の欠陥の安定化構造をもつモデルに対して、安定化構造の変化や表面の結合エネルギーの状態を計算して欠陥の影響を調べ、さらに、グラフェン/SiC(0001)界面の理論

的評価を行うため、グラフェン/SiC(0001)界面モデルを作成し、第一原理計算を用いた計算を行っている。第一原理計算において GGA 法をベースに、分散力を考慮した計算方法として、Grimme らの提案した方法と Tkatchenko-Scheffler らの提案した方法（以降、TS 法とする）を取り入れ、グラフェン/SiC 界面モデルの構造最適化を行っている。得られた結果を実験値と比較し、TS 法が最適な計算手法であることを明らかにしている。さらに、グラフェン/SiC 界面モデルに対して、Si 及び C の欠陥ができた場合のグラフェンと SiC の相互作用や、バンドギャップへの影響について評価している。グラフェン/SiC 構造では、Si 原子の欠陥ができる場合、Si 欠陥の位置によって、バッファ層として機能していたグラフェン第 1 層が SiC 基板から剥離することを見出した。一方、C 原子の欠陥ができる場合は、界面にある Si 原子がバッファとして機能することによって、構造やエネルギー状態が保持される傾向にあることが述べられている。

第 4 章では、SiC 熱分解法によるグラフェン成長に対して、基板へのイオンビーム照射を行い、グラフェン成長に対する効果を評価している。デバイス応用の面から有用であると考え、基板には、絶縁体上の SiC 基板（3C-SiC(111)/SiO<sub>2</sub>/Si(111)）を用いている。いくつかの条件でイオンビーム照射を 3C-SiC(111)薄膜に対して行った後、熱分解によってグラフェンをエピタキシャル成長させ、SiC の加熱初期の再構成表面とグラフェン成長を、走査型トンネル顕微鏡と低速電子線回折法を用いて観察・評価している。また、ラマン分光法を用いてグラフェンの形成状態を調べ、イオンビームによってグラフェンの形成量が増加していることを確認している。これらのことから、イオンビーム照射による表面破壊は、SiC 熱分解によるグラフェン形成を促進することを明らかにした。イオンビームによる損傷が深い部分に及んでくると、形成したグラフェンに欠陥やエッジが多くみられ、グラフェンは小さなドメインを形成している可能性があることが示された。また、SiC 熱分解法に対して、イオンビーム照射を行う場合、有効な照射条件の範囲を明らかにした。

第 5 章では、第 2～4 章での結果や考察を総括して結論とするとともに、本研究に関する今後の展望が述べられている。

## 学 位 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文に対して、論文審査委員から「SiC 上でのグラフェンとカーボンナノチューブ成長の違いについて」、「バッファ層の働きについて」、「第一原理計算法による計算方法について」等について種々の質問がなされたが、いずれも著者によって適切な回答がなされ、質問者の理解が得られた。

また、公聴会においても多数の出席者があり、「格子の不整合とファンデルワールス力について」、「グラフェンと SiC 基板の熱膨張率の差について」、「SiC 基板へのイオンビーム照射方法について」、「ラマン分光の結果と第一原理計算との比較について」、「本

手法により生成されたグラフェンの工業的応用について」等について種々の質問がなされたが、いずれも著者の回答によって質問者の理解が得られた。

以上により、論文審査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。